(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5773901号
(P5773901)

(45)発行日　平成27年9月2日(2015.9.2)　(24)登録日　平成27年7月10日(2015.7.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 7/00	(2006.01)	C08J	7/00	3O1
B29C 65/48	(2006.01)	B29C	65/48	
B29C 65/78	(2006.01)	B29C	65/78	
C08J 9/36	(2006.01)	C08J	9/36	CES
B29K 23/00	(2006.01)	B29K	23:00	

請求項の数 8　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-20543(P2012-20543)
(22)出願日　平成24年2月2日(2012.2.2)
(65)公開番号　特開2013-159651(P2013-159651A)
(43)公開日　平成25年8月19日(2013.8.19)
審査請求日　平成26年8月26日(2014.8.26)

(73)特許権者　502139552
株式会社イトロ
神奈川県横浜市保土ケ谷区東川島町８２番地
(73)特許権者　397078860
株式会社ボンマックス
東京都中央区東日本橋三丁目五番八号
(74)代理人　100106404
弁理士　江森　健二
(72)発明者　松野　順平
神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町８２
株式会社イトロ内
(72)発明者　外川　雄一
東京都中央区東日本橋３－５－８　株式会社ボンマックス内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発泡樹脂成形品の表面改質方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品の表面改質方法であって、下記工程（Ａ）～（Ｃ）を含むことを特徴とする発泡樹脂成形品の表面改質方法。
（Ａ）前記エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品を準備する工程
（Ｂ）前記発泡樹脂成形品の表面に、少なくともケイ素原子を含有する改質剤化合物を燃料としたケイ酸化炎処理を部分的に施して処理部とする工程
（Ｃ）前記ケイ酸化炎処理を施した処理部に対して、装飾層を形成する工程
【請求項２】
前記工程（Ａ）において、前記エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体中に充填材を含むとともに、表面にシボ模様が設けてある発泡樹脂成形品を準備することを特徴とする請求項１に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項３】
前記工程（Ａ）において、前記発泡樹脂成形品として、スニーカ、サンダル、スリッパの少なくとも一つの靴類を準備することを特徴とする請求項１または２に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項４】
前記工程（Ｂ）において、前記改質剤化合物および炭化水素ガスを含む燃料ガスを、ら

せん管内を流動させた後、燃料として燃焼させて、前記ケイ酸化炎処理を行うことを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項５】
前記工程（Ｂ）において、マスキング部材を用いて、前記ケイ酸化炎処理を部分的に施すことを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項６】
前記工程（Ｂ）において、前記改質剤化合物の燃料としての供給を中断し、ケイ酸化炎処理を酸化炎処理とする所定時間を設けることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項７】
前記工程（Ｃ）において、前記処理部に対して、接着剤層を介して、前記装飾層を形成することを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【請求項８】
前記工程（Ｃ）において、前記装飾層として、シリコーン樹脂層または金属プレート層を形成することを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の発泡樹脂成形品の表面改質方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、発泡樹脂成形品の表面改質方法に関し、特に、所定樹脂からなる発泡樹脂成形品に対するケイ酸化炎処理を用いた発泡樹脂成形品の表面改質方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品として、靴類が知られている（例えば、特許文献１参照）。
より具体的には、底部を備えた靴類であって、この底部は、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした樹脂層を備えるとともに、アウトサイドからインサイドにかけて、徐々に発泡倍率が大きくなる発泡変化部を含むことを特徴とした靴類である。
したがって、このような靴類を製造するにあたり、発泡しうるポリマー材料が、金型内に投入される工程と、例えば、発泡中のポリマー材料に作用する圧力を部分的に異ならせることにより、一方側から他方側にかけて徐々に発泡倍率が大きくなる発泡変化部を有するポリマー成形体が形成される工程と、形成された発泡変化部が、アウトサイドからインサイドにかけて徐々に発泡倍率が大きくなるように靴類の底部に設けられる工程と、形成された底部およびアッパーから靴類を作製する工程と、を含んでいる。
【０００３】
一方、特定沸点を有する改質剤化合物を含む燃料ガスからなる火炎を吹き付け処理（ケイ酸化炎処理、チタン酸化炎処理、およびアルミニウム酸化炎処理）することにより、ケイ素原子等を含有する改質剤化合物を比較的多量に使用した場合であっても、効率的に燃焼しやすくして、被処理物の表面を均一かつ十分に改質できる表面改質方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。
【０００４】
さらに、ポリマー基材の表面を改質するための火炎処理方法が開示されている（例えば、特許文献３参照）。
より具体的には、沸点が約１００℃のヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳと称する場合がある。）を含む燃料および酸化剤混合物によって助燃される火炎に、ポリマー基材を曝露する火炎処理方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特開２００７－１５９５９７号公報（特許請求の範囲等）
【特許文献２】ＷＯ０３／０６９０１７号公報（特許請求の範囲等）
【特許文献３】特表２００１－５００５５２号（特許請求の範囲等）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、特許文献１に開示されたエチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体からなる靴類等は、発泡倍率を異ならせる関係上、製造工程が複雑になりやすいという問題が見られた。
また、原料材料樹脂中に、所定着色剤（顔料）を配合して、全体的に着色することは可能であるものの、その材質の性質上、一般的に難接着性であって、かつ、立体性（三次元性）に優れていることから、その表面に装飾層を強固に設けることが容易でないという問題が見られた。
そこで、酸化炎処理によって、靴類の表面を改質することが考えられるものの、靴類を構成するエチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体は、一般的に耐熱性に乏しいことから、実現性に乏しいと考えられていた。
事実、靴類の全体に対して、酸化炎処理を施した場合、靴類の立体的形状に起因して、酸化炎の当たり方が部分的に異なりやすく、発泡樹脂成形品の表面における美感や質感が低下したり、あるいはシボ模様が変化したりする場合が見られた。
【０００７】
また、特許文献２のケイ酸化炎等を用いた表面改質方法や、特許文献３のポリマー基材の表面を改質するための火炎処理方法は、非発泡樹脂成形品のみを対象としていて、発泡樹脂成形品等の耐熱性に乏しい基材、より具体的には、軟化点が６０℃以下であるエチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体に応用した場合に、表面における美感等を損なうことなく、濡れ性を迅速かつ安定的に改善させ、ひいては、所定の装飾層を強固に接着できることまでは見出されていなかった。
【０００８】
そこで、本発明の発明者らは、所定樹脂からなる発泡樹脂成形品の表面に部分的にケイ酸化炎処理を施すことによって、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした、立体性に優れた発泡樹脂成形品であっても、その表面における美感等を損なうことなく、濡れ性の指標としての濡れ指数を均一に向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。
すなわち、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品（靴類等）において、装飾性や情報性向上のために、所定の装飾層やネームを、踵や甲部分等の所定場所に設けることが望まれているが、本発明の表面改質方法によれば、そのような装飾層やネーム等を強固に接着することが可能となった。
よって、本発明の目的は、立体性に優れるとともに、所定樹脂からなる発泡樹脂成形品の表面の美感を損なうことなく、表面の濡れ性を全体的かつ均一に改善し、それによって装飾処理が容易となる発泡樹脂成形品の表面改質方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明によれば、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品の表面改質方法であって、下記工程（Ａ）～（Ｃ）を含むことを特徴とする発泡樹脂成形品の表面改質方法が提供され、上述した問題点を解決することができる。
（Ａ）エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品を準備する工程
（Ｂ）発泡樹脂成形品の表面に、少なくともケイ素原子を含有する改質剤化合物（以下、単にケイ素化合物と称する場合がある。）を燃料としたケイ酸化炎処理を部分的に施して処理部とする工程

（Ｃ）ケイ酸化炎処理を施した処理部に対して、装飾層を形成する工程
すなわち、立体性に優れるとともに、所定樹脂からなる発泡樹脂成形品の表面に対して、部分的にケイ酸化炎処理を施すことによって、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく、均一に濡れ性が向上し、ひいては、所定場所に対して、装飾層を強固に形成することができる。
また、部分的なケイ酸化炎処理であっても、発泡樹脂成形品の位置を回転移動させたり、前後左右に移動させたりするとともに、複数回ケイ酸化炎処理を実施することにより、発泡樹脂成形品において、複数箇所においても、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく所定の表面処理を行うことができる。
その上、複数回ケイ酸化炎処理を実施するにしても、その間は、後述するように、改質剤化合物の導入を中断し、炭化水素ガス等の燃料のみを燃焼させ、酸化炎とすることによって、ケイ素化合物の無駄な消費を有効に防止することができる。
【００１０】
また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ａ）において、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体中に充填材を含むとともに、表面にシボ模様が設けてある発泡樹脂成形品を準備することが好ましい。
このように実施することによって、表面にシボ模様を有し、より難接着かつ立体性に富んだ発泡樹脂成形品に対しても、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく、所定の表面処理を施すことができ、ひいては、装飾層をさらに強固に形成することができる。
【００１１】
また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ａ）において、発泡樹脂成形品として、スニーカ、サンダル、スリッパの少なくとも一つの靴類を準備することが好ましい。
このように実施することによって、立体性に富み、より難接着である発泡樹脂成形品である、所定の靴類に対しても、その表面における美感等を損なうことなく、所定の表面処理を安定的に施すことができる。
【００１２】
また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ｂ）において、ケイ素原子を含有する改質剤化合物および炭化水素ガスを含む燃料ガスを、らせん管内を流動させた後、燃料として燃焼させて、ケイ酸化炎処理を行うことが好ましい。
このように実施することによって、燃料ガス中の改質剤化合物および炭化水素ガスをより均一に混合することができ、ひいては、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく、冬場等の寒冷期間であっても、所定の表面処理を安定的に施すことができる。
【００１３】
また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ｂ）において、マスキング部材を用いて、ケイ酸化炎処理を部分的に施すことが好ましい。
このように実施することによって、所定場所以外に火炎が噴射されることを防止し、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく、所定場所に対してのみ、表面処理を選択的に施すことができる。
【００１４】
また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ｂ）において、ケイ素原子を含有する改質剤化合物（ケイ素化合物）の燃料としての供給を中断し、ケイ酸化炎処理を酸化炎処理とする所定時間を設けることが好ましい。
このようにケイ酸化炎処理を酸化炎処理とする切り替え操作を実施することによって、酸化炎処理によって、発泡樹脂成形品の表面に付着した汚染物の除去が可能になるとともに、その間の、ケイ素化合物の無駄な燃焼を有効に防止することができる。
また、ケイ素化合物の燃料としての供給を中断している間に、所定の着火状態を維持したまま、発泡樹脂成形品の位置を回転移動させたり、前後左右に移動させたりすることができる。よって、発泡樹脂成形品の位置の変更前後で、複数回ケイ酸化炎処理を実施する

場合であっても、ケイ素化合物の無駄な燃焼を有効に防止しつつ、その間での着火処理を省略することができる。

【００１５】

また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ｃ）において、処理部に対して、接着剤層を介して、装飾層を形成することが好ましい。

このように実施することによって、装飾層の種類や大きさにかかわらず、所望箇所である処理部に対して、さらに強固に接着することができる。

【００１６】

また、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を実施するにあたり、工程（Ｃ）において、装飾層として、シリコーン樹脂層または金属プレート層を形成することが好ましい。

このように実施することによって、装飾性や立体性、あるいは高級感等に優れた装飾層を、所望箇所である処理部に対して、強固に接着することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本発明の実施形態は、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品の表面改質方法であって、下記工程（Ａ）～（Ｃ）を含むことを特徴とする発泡樹脂成形品の表面改質方法である。

（Ａ）エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした発泡樹脂成形品を準備する工程（以下、準備工程と称する場合がある。）

（Ｂ）発泡樹脂成形品の表面に、少なくともケイ素原子を含有する改質剤化合物（ケイ素化合物）を燃料としたケイ酸化炎処理を部分的に施して処理部とする工程（以下、ケイ酸化炎処理工程と称する場合がある。）

（Ｃ）ケイ酸化炎処理を施した処理部に対して、装飾層を形成する工程（以下、装飾工程と称する場合がある。）

以下、図面を適宜参照して、発泡樹脂成形品の表面改質方法に関する実施の形態について具体的に説明する。

【００１８】

１．工程（Ａ）

工程（Ａ）の準備工程は、図１（ａ）に示すように、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした所定の発泡樹脂成形品（例えば、靴類５０）を準備する工程である。

また、工程（Ａ）の準備工程は、ケイ酸化炎処理の前処理として、所定の発泡樹脂成形品の洗浄処理や表面活性化処理（コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理等）を含む場合がある。

【００１９】

（１）発泡樹脂成形品

工程（Ａ）で準備する発泡樹脂成形品の原材料樹脂として、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡと称する場合がある。）を用いることを特徴とする。

すなわち、このようにＥＶＡを用いることにより、金型成型や射出成型等が可能となるばかりか、得られる発泡樹脂成形品の軽量化や、所定着色剤による着色化が可能となるばかりか、樹脂コストが低下し、経済的に有利となるためである。

【００２０】

また、ＥＶＡにおける酢酸ビニル含有量については、その成形性や耐久性、あるいは、ケイ酸化炎による表面改質性等を考慮して定めることができるが、通常、ＥＶＡの全体量に対して、１０～５０重量％の範囲内の値であることが好ましい。

この理由は、かかる酢酸ビニル含有量が、１０重量％未満の値になると、ケイ酸化炎による表面改質性が発現しなかったり、耐久性や架橋性等が低下したりする場合があるためである。

一方、かかる酢酸ビニル含有量が、５０重量％を超えた値になると、成形性等が著しく低下する場合があるためである。

したがって、ＥＶＡにおける酢酸ビニル含有量を、ＥＶＡの全体量に対して、１５～４０重量％の範囲内の値であることがより好ましく、２０～３０重量％の範囲内の値であることがさらに好ましい。

【００２１】

また、発泡樹脂成形品の主成分として、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体（架橋ＥＶＡ発泡体と称する場合がある。）を用いることを特徴とする。

すなわち、このように架橋ＥＶＡ発泡体を用いることにより、内部に多数存在する独立気泡に起因して、得られる発泡樹脂成形品のさらなる軽量化や断熱性の向上のみならず、機械的強度や耐久性等の向上についても可能となるためである。

したがって、通常、発泡樹脂成形品の平均発泡倍率（気泡が存在する場合の密度に対する気泡が存在しない場合の密度の比と定義される。）を２～３０倍の範囲内の値とすることが好ましく、４～２０倍の範囲内の値とすることが好ましく、６～１５倍の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００２２】

なお、エチレン－酢酸ビニル共重合体の発泡剤として、加熱した際に分解して所定ガスを発生する熱分解型発泡剤を用いることができるが、有機系または無機系の化学発泡剤が使用することができ、具体的に、アゾ化合物、スルホニルヒドラジド化合物、ニトロソ化合物、アジド化合物、無機化合物等の少なくとも一つが挙げられる。

より具体的には、アゾジカルボンアミド、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、アゾヘキサヒドロベンゾニトリル、ジアゾアミノベンゼン；ベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼン－１，３－スルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン－３，３’－ジスルフォニルヒドラジド、ジフェニルオキシド－４，４’－ジスルフォニルヒドラジド、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、パラトルエンスルフォニルヒドラジド、
Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソ－Ｎ，Ｎ’－ジメチルフタルアミド；テレフタルアジド、ｐ－ｔ－ブチルベンズアジド、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の一種単独または二種以上の組合わせが挙げられる。

【００２３】

また、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋剤としては、有機過酸化物が好適であって、例えばハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類等の少なくとも一つを用いることができる。

すなわち、このような有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキシフタレート、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、２，５－ジメチルヘキサン、２，５－ジハイドロパーオキサイド、３－ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ジクミルパーオキサイド、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート；ベンゾイルパーオキサイド等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

そして、架橋剤の配合量については、得られるＥＶＡ架橋発泡体の発泡倍率や成形性等の観点から判断するのが好ましいが、通常、エチレン－酢酸ビニル共重合体１００重量部に対して、０．１～３重量部の範囲内の値とすることが好ましく、０．３～２．０重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【００２４】

また、得られる発泡樹脂成形品の寸法安定性が向上することから、所定量の架橋助剤をさらに含むことが好ましい。

すなわち、架橋助剤として、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の３官能の架橋助剤、（メタ）アクリルエステルの単官能又は２官能の架橋助剤等を挙げることができる。

そして、架橋助剤の配合量は、通常、エチレン－酢酸ビニル共重合体１００重量部に対して０．１～５重量部の範囲内の値とすることが好ましく、１．０～２．０重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【００２５】

また、発泡樹脂成形品の成形性、表面改質性、耐熱性等の向上程度や多機能付加を考慮して、原材料樹脂中に、各種添加剤を配合することが好ましい。

このような添加剤の代表例としては、所定の高分子材料や可塑剤である。例えば、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ゴム類、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、芳香族系オイル、シリコーン系オイル、エステル系オイル、エーテル系オイル、クマロンオイル、アスファルト、クマロン樹脂、パラフィンワックス、脂肪酸石鹸、ビスアーマイド、液状ゴム等の少なくとも一種を挙げることができる。

【００２６】

また、発泡樹脂成形品を準備するにあたり、原材料樹脂中に、充填材を含むことが好ましい。

この理由は、このように充填材を含むことによって、発泡樹脂成形品の耐久性、軟化点、あるいは硬度等を所望範囲に調節することが容易となるためである。

すなわち、発泡樹脂成形品の耐久性、軟化点、あるいは硬度等が向上すれば、ケイ酸化炎処理を施す場合に、発泡樹脂成形品の表面における美感等を確実に損なうことなく、ひいては、装飾層をさらに強固に形成することができるためである。

したがって、原材料樹脂中に、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、珪酸マグネシウム、亜鉛華、クレー、マイカ、ガラス等の少なくとも一つを所定量配合することが好ましい。

その他、原材料樹脂中に、カップリング剤、加工助剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、導電剤、帯電防止剤、あるいは、着色剤等の各種高分子材料用配合剤を混合してもよい。

【００２７】

（２）種類

また、発泡樹脂成形品として、スニーカ、サンダル、スリッパの少なくとも一つの靴類を準備することが好ましい。

すなわち、ケイ酸化炎処理の被処理物として、所定の靴類であることが好ましい。

そして、スニーカ、サンダル、スリッパ等のいずれか一種と捉えることもできるが、より具体的に、図２（ａ）～（ｃ）に示すような、それぞれ架橋ＥＶＡ発泡体から基本的に構成された留め具（ストラップ）５０ａ、甲部５０ｂ、底部５０ｃ、および踵部５０ｄを備えてなる靴類５０であることが好ましい。

この理由は、このような靴類５０であれば、立体性や軽量性に優れているとともに、装飾層を形成した場合に、優れた識別性や付加価値が得られるためである。

【００２８】

（３）前処理工程

また、工程（Ａ）の準備工程において、ケイ酸化炎処理の前処理工程として、発泡樹脂成形品の洗浄処理や表面活性化処理を実施することが好ましい。

すなわち、発泡樹脂成形品の洗浄処理を行うことによって、成形時の金型に塗布した剥離剤等の影響を効果的に除去することができる。

また、発泡樹脂成形品の表面活性化処理（コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理等）を実施することによって、後述するケイ酸化炎処理による表面改質効果をより安定的に発揮することができる。

【００２９】
２．工程（Ｂ）
図１（ｂ）に示すように、工程（Ｂ）のケイ酸化炎処理工程は、ケイ素化合物等を燃焼させてなる表面火炎処理装置１００を用いた火炎処理であって、発泡樹脂成形品５０の表面上に、ケイ素化合物の炎熱分解によって水酸基等の極性基を有する酸化ケイ素からなる処理部５２を形成するための工程である。
【００３０】
（１）ケイ素化合物
ケイ素原子を含有する改質剤化合物としてのケイ素化合物の沸点（大気圧下）を１０～２００℃の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかるケイ素化合物の沸点が１０℃未満の値であっては、揮発性が激しくて、取り扱いが困難となる場合があるためである。一方、かかるケイ素化合物の沸点が２００℃を超えると、空気流との混合性が低下し、発泡樹脂成形品の表面改質が不均一になったり、長時間にわたって、改質効果を持続させることが困難になったりする場合があるためである。
したがって、かかるケイ素化合物の沸点を１５～１８０℃の範囲内の値とすることがより好ましく、２０～１２０℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。
なお、かかるケイ素化合物の沸点は、改質剤化合物自体の構造を制限することによっても調整することができるが、その他、共沸現象を利用して、比較的沸点が低いアルキルシラン化合物等と、比較的沸点が高いアルコキシラン化合物等とを適宜混合使用することによっても調整することができる。
【００３１】
また、ケイ素化合物の種類についても特に制限されるものではないが、例えば、アルキルシラン化合物、アルコキシシラン化合物等が挙げられる。
また、このようなケイ素化合物の好適例としては、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジフェニルシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジフェニルシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリフェニルシラン、ジメチルジエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ヘキサメトルジシロキサン等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。
【００３２】
また、ケイ素化合物において、分子内又は分子末端に窒素原子、ハロゲン原子、酸素原子、イオウ原子、ビニル基、及びアミノ基の少なくとも一つを有する化合物であることがより好ましい。
より具体的には、ヘキサメチルジシラザン（沸点：１２６℃）、ビニルトリメトキシシラン（沸点：１２３℃）、ビニルトリエトキシシラン（沸点：１６１℃）、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（沸点：１４４℃）、トリフルオロプロピルトリクロロシラン（沸点：１１３～１１４℃）、３－アミノプロピルトリメトキシシラン（沸点：２１５℃）、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（沸点：２１７℃）、ヘキサメチルジシロキサン（沸点：約１００℃）、及び３－クロロプロピルトリメトキシシラン（沸点：１９６℃）の少なくとも一つの化合物であることが好ましい。
この理由は、このようなケイ素化合物であれば、キャリアガスとの混合性が向上し、発泡樹脂成形品の表面に、粒状物（シリカ層）を形成して改質がより均一になるとともに、沸点等の関係で、かかるケイ素化合物が発泡樹脂成形品の表面に一部残留しやすくなるため、発泡樹脂成形品と、各種紫外線硬化型樹脂等からなる塗膜との間で、より優れた密着力を得ることができるためである。
【００３３】

また、ケイ素化合物の平均分子量を、５０～１、０００の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる改質剤化合物の平均分子量が５０未満となると、揮発性が高くて、取り扱いが困難となる場合があるためである。一方、かかる改質剤化合物の平均分子量が１、０００を超えると、加熱により気化して、空気等と容易に混合することが困難となる場合があるためである。

したがって、ケイ素化合物の平均分子量を、６０～５００の範囲内の値とすることがより好ましく、７０～２００の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、ケイ素化合物の平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグタフィ（ＧＰＣ）等によって、測定することができる。

【００３４】

また、ケイ素化合物の液体状態での密度を、０．３～０．９ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるケイ素化合物の密度が０．３ｇ／ｃｍ^{3}未満となると、取り扱いが困難となったり、エアゾール缶に収容したりすることが困難となる場合があるためである。一方、かかる改質剤化合物の密度が０．９ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、気化しにくくなるとともに、エアゾール缶に収容した場合に、空気等と完全に分離した状態となる場合があるためである。

したがって、ケイ素化合物の密度を０．４～０．８ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内の値とすることがより好ましく、０．５～０．７ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００３５】

また、ケイ素化合物の添加量を、燃料として気体状物の全体量を１００モル％としたときに、１×１０$^{-10}$～１０モル％の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるケイ素化合物の添加量が１×１０$^{-10}$モル％未満の値になると、発泡樹脂成形品に対する改質効果が発現しない場合があるためである。一方、かかる改質剤化合物の添加量が１０モル％を超えると、ケイ素化合物と空気等との混合性が低下し、それにつれてケイ素化合物の酸化が不十分となる場合があるためである。

したがって、ケイ素化合物の添加量を、気体状物の全体量を１００モル％としたときに、１×１０$^{-9}$～５モル％の範囲内の値とすることがより好ましく、１×１０$^{-8}$～１モル％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００３６】

（２）引火性ガス及び可燃性ガス

また、燃料ガス中に、通常、引火性ガスや可燃性ガスを添加することが好ましい。このような引火性ガスや可燃性ガスとして、プロパンガスや天然ガス等の炭化水素ガス、水素、さらには、酸素や空気等が挙げられる。なお、燃料ガスをエアゾール缶に入れて使用する場合には、このような引火性ガスとして、プロパンガスおよび圧縮空気等を使用することが好ましい。

【００３７】

また、このような引火性ガスの含有量を、燃料ガスの全体量を１００モル％としたときに、８０～９９．９モル％の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる引火性ガスの含有量が８０モル％未満の値になると、ケイ素含有化合物と空気等との混合性が低下し、それにつれてケイ素含有化合物が不完全燃焼する場合があるためである。一方、かかるケイ素含有化合物の添加量が９９．９モル％を超えると、固体物質に対する改質効果が発現しない場合があるためである。

したがって、ケイ素含有化合物の添加量を、燃料ガスの全体量を１００モル％としたときに、８５～９９モル％の範囲内の値とすることがより好ましく、９０～９９モル％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００３８】

（３）キャリアガス

また、ケイ素化合物を容易に熱分解して、酸化させるために、かかるケイ素化合物を空

気や酸素等のキャリアガスと混合することが好ましい。
ただし、かかる空気や酸素とともに、別のキャリアガスとして、アルゴンや窒素、あるいは気化したフッ素炭化物等の不活性ガスを使用することも好ましい。この理由は、このようなキャリアガスを用いることにより、ケイ素化合物を精度良く、かつ円滑に移送することができるためである。
【００３９】
また、このようなキャリアガスの混合量を、発泡樹脂成形品に吹き付ける気体状物の全体量を１００モル％としたときに、８０～９９．９モル％の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかるキャリアガスの混合量が８０モル％未満の値になると、ケイ素化合物との混合性が低下し、それにつれて発泡樹脂成形品を均一に吹き付けることが困難になる場合があるためである。一方、かかるキャリアガスの混合量が９９．９モル％を超えると、発泡樹脂成形品に対する改質効果が発現しない場合があるためである。
したがって、キャリアガスの混合量を、発泡樹脂成形品に吹き付ける気体状物の全体量を１００モル％としたときに、８５～９９モル％の範囲内の値とすることがより好ましく、９０～９９モル％の範囲内の値とすることがさらに好ましい。
なお、ケイ素化合物を含むキャリアガス中に、全体量が１００モル％となるように、このようなキャリアガス以外の第三成分として、例えば、炭化水素ガスを１～１０モル％の範囲で添加することも好ましい。
その他、第１の表面改質方法及び第２の表面改質方法を実施する上で、かかるキャリアガスを、所定のケイ素化合物を酸化させるための熱源とすることも好ましい。
【００４０】
（４）添加剤
また、所定のケイ素化合物に対して、アルコール化合物を添加することが好ましい。
この理由は、このようにアルコールを所定量、例えば、改質剤化合物の全体量に対して、０．０１～２０重量％の範囲で混合することにより、ケイ素化合物の燃焼性や使い勝手性を向上させることができるためである。
すなわち、ケイ素化合物と、アルコール化合物と、を併用することによって、改質剤化合物としてのケイ素化合物が低温でも蒸発しやすくなって、火炎における燃焼性が向上するとともに、アルコール化合物の炎色反応によって、ケイ素化合物がともに燃焼していることを視覚によって確認することができる。
なお、アルコール化合物の種類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等の少なくとも一つであることが好ましい。
【００４１】
（５）ケイ酸化炎
また、火炎温度を４００～２、５００℃の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかる火炎温度が４００℃未満の値になると、ケイ素化合物を熱分解して、発泡樹脂成形品の表面等に所定形状を有する粒状物を形成することが困難になる場合があるためである。一方、かかる火炎温度が２、５００℃を超えると、気体状物が過度に加熱され、表面改質する対象の発泡樹脂成形品が、熱変形したり、熱劣化したりする場合があるためである。
したがって、火炎温度を５００～１、８００℃の範囲内の値とすることが好ましく、８００～１、２００℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。
【００４２】
また、火炎を生成するためにバーナーを備えることが好ましい。かかるバーナーの種類も特に制限されるものでないが、例えば、予混合型バーナー、拡散型バーナー、部分予混合型バーナー、噴霧バーナー、蒸発バーナー、微粉炭バーナー等のいずれであっても良い。
また、バーナー以外に別の熱源を備えることも好ましい。かかる熱源の種類は特に制限されるものではないが、例えば、レーザー、ハロゲンランプ、赤外線ランプ、高周波コイ

ル、誘導加熱装置、熱風ヒーター、及びセラミックヒーターからなる群から選択される少なくとも一つの加熱手段が好ましい。

例えば、レーザーを用いることにより、スポット的に、極めて迅速に加熱して、ケイ素化合物を熱分解させて、発泡樹脂成形品の表面処理が可能となる。

また、ハロゲンランプや赤外線ランプを用いることにより、極めて均一な温度分布でもって、大量のケイ素化合物の熱分解が可能となり、発泡樹脂成形品の効率的な表面処理が可能となる。

また、高周波コイルや誘導加熱装置を用いることにより、極めて迅速に加熱して、ケイ素化合物を熱分解させて、発泡樹脂成形品の効率的な表面処理が可能となる。

さらに、熱風ヒーターやセラミックヒーターを用いることにより、例えば、２０００℃を超える温度処理が、小規模から大規模まで各種サイズにおいて可能となり、ケイ素化合物を容易に熱分解させて、発泡樹脂成形品の効率的な表面処理が可能となる。

【００４３】

（６）表面処理条件

また、ケイ素化合物を含む気体状物の吹き付け時間（噴射時間）を、発泡樹脂成形品１００ｃｍ^{2}あたり、１秒～１００秒の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる噴射時間が１秒未満の値になると、ケイ素化合物による改質効果が均一に発現しない場合があるためである。一方、かかる噴射時間が１００秒を超えると、発泡樹脂成形品が、熱変形したり、熱劣化したりする場合があり、使用可能な発泡樹脂成形品の種類が過度に制限される場合があるためである。

したがって、かかる噴射時間を、発泡樹脂成形品１００ｃｍ^{2}あたり、３～６０秒の範囲内の値とすることが好ましく、５～４０秒の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【００４４】

そして、工程（Ｂ）の表面処理条件に関し、図３（ｂ）に示すように、改質剤化合物および炭化水素ガス等を含む燃料ガス（第２の気体状物）を、らせん管１１４ｂ´の内部を流動させた後、噴射部１１４において燃焼させて、所定のケイ酸化炎処理を行うことが好ましい。

この理由は、らせん管１１４ｂ´を、噴射部１１４の前方に配置して、燃料ガスを、回転流動させることによって、燃料ガス中の改質剤化合物および炭化水素ガス、さらにはキャリアガスをより均一に混合することができ、ひいては、発泡樹脂成形品の表面における美感等を損なうことなく、冬場等の寒冷期間であっても、所定の表面処理を安定的に施すことができるためである。

【００４５】

より具体的には、らせん管において、直径１０～２００ｍｍの相当する仮想円に沿って、１～１０回程度、燃料ガスを、回転流動させることが好ましい。

その場合、らせん管１１４ｂ´の下方から燃料ガスを導入し、上方に通過して排出されるように構成することによって、燃料ガス成分がさらに均一に混合することが見出されており、必要に応じて、らせん管１１４ｂ´の内部および外部につき、サーモスタット等を利用して、温度制御管理をすることが好ましい。

なお、らせん管１１４ｂ´の態様については、特に制限されるものではないが、冬場等において、内部凝縮等が生じにくくするために、２～１０ｍｍの所定径を有するとともに、金属配管よりも樹脂配管とすることがより好ましいと言える。

【００４６】

また、工程（Ｂ）の表面処理条件に関し、マスキング部材を用いて、ケイ酸化炎処理を部分的に施すことが好ましい。

この理由は、このようにマスキング部材を用いて処理部と、非処理部を物理的に分けた状態でケイ酸化炎処理することによって、所定場所以外に火炎が噴射されることを防止し、発泡樹脂成形品の表面における美感等をさらに損なうことなく、所定場所に対してのみ、表面処理を選択的に施すことができるためである。

すなわち、所定箇所に対応して所定穴が設けてあるプレートを処理部に配置したり、あ

るいは、マスキング部材としてマスキングテープを用いて、所定箇所以外を被覆処理したりした後、ケイ酸化炎処理することによって、所定場所に対してのみ、表面処理を選択的に施すことができる。

【００４７】

また、工程（Ｂ）の表面処理条件に関し、改質剤化合物の燃料としての供給を中断し、ケイ酸化炎処理を酸化炎処理とする所定時間を設けることが好ましい。

この理由は、このようにケイ酸化炎処理のみならず、酸化炎処理とする所定時間を設けることによって、改質剤化合物の燃料としての供給を中断している間には、酸化炎処理によって、発泡樹脂成形品の表面に付着した汚染物の除去が可能になるためである。

また、ケイ酸化炎処理から酸化炎処理に切り替えることによって、切り替えた間の、改質剤化合物の無駄な燃焼を有効に防止することができるためである。

そしてまた、改質剤化合物の燃料としての供給を中断している間に、所定の着火状態を維持したまま、発泡樹脂成形品の位置を回転移動させたり、前後左右に移動させたりすることができるためである。

よって、発泡樹脂成形品の位置の変更前後で、複数回ケイ酸化炎処理を実施する場合であっても、改質剤化合物の無駄な燃焼を有効に防止しつつ、その間での着火処理を省略することができる。

【００４８】

さらにまた、工程（Ｂ）の表面処理条件に関し、ケイ酸化炎処理を実施した後、有機溶剤を用いて、処理部の一部をワイピング処理（溶剤処理）することが好ましい。

この理由は、このようにケイ酸化炎処理した一部を溶剤処理することによって、所定場所以外における濡れ性を、非表面処理状態に戻すことができ、ひいては、所望箇所にのみ所定の表面処理を施すことができるためである。

例えば、所定箇所に装飾層を設ける場合に、その周囲を含めて、所定箇所以上の面積においてケイ酸化炎処理を実施した後、所定箇所以外の処理部については、有機溶剤、例えば、アルコール化合物（メタノールやイソプロパノール等）、炭化水素化合物（ヘキサンやトルエン等）、ケトン化合物（メチルエチルケトンやアセトン等）を湿潤させた脱脂綿や不織布等を用いてワイピングすることが好ましい。

すなわち、有機溶剤によって、ケイ酸化炎処理された処理部における多数の水酸基を有するシリカ層が除去され、発泡樹脂成形品の表面を非表面処理状態に戻すことができる。

よって、装飾層以外の発泡樹脂成形品における、汚染物の付着や変色現象の発生を有効に防止することができる。

【００４９】

（７）表面処理装置１

また、ケイ酸化炎処理を実施するにあたり、図３（ａ）に示すような表面改質装置１００を用いることが好ましい。

すなわち、ケイ素化合物１３４を貯蔵するための第１の貯蔵タンク１３２と、気化したケイ素化合物（以下、第１の気体状物と称する場合がある。）を、矢印Ａで示すように、混合箇所１２２に移送するための第１の移送部１２０と、矢印Ｂで示すように、炭化水素ガスや空気等を混合箇所１２２に移送するための第２の移送部１２６と、混合箇所１２２において、所定温度に制御されたケイ素化合物１３４を含む気体状物（以下、第２の気体状物と称する場合がある。）を燃料としたケイ酸火炎１１５を、被処理物としての発泡樹脂成形品（図示せず）に対して吹き付けるための噴射部１１４と、を含んでなる表面改質装置１００を用いることが好ましい。

この理由は、このような表面改質装置１００を用いることによって、所定温度に制御されたケイ素化合物を含む第２の気体状物を燃料とした火炎を、所定場所に固定等された発泡樹脂成形品に対して、所定方向から吹き付けることができ、発泡樹脂成形品を均一かつ十分に処理することが可能なためである。

【００５０】

ここで、図３（ａ）に示すように、加熱手段１３６を備えるとともに、ケイ素化合物１

３４を貯蔵するための第１の貯蔵タンク１３２を備えることが好ましい。この例では、第１の貯蔵タンク１３２の下方に、ヒーター等からなる加熱手段１３６を備えてあり、常温、常圧状態では液状物であるケイ素化合物１３４を気化させる構成としてある。

そして、発泡樹脂成形品を表面処理する際には、加熱手段１３６によって、第１の貯蔵タンク１３２内のケイ素化合物１３４を、所定温度に加熱し、気化させた状態で移送させるとともに、矢印Ｂで表されるように導入されたキャリアガス（例えば、空気等）や炭化水素ガス（例えば、プロパン等）と混合し、所定温度の第２の気体状物とすることが好ましい。

なお、気体状物中におけるケイ素化合物の含有量は極めて重要であるため、当該ケイ素化合物の含有量を間接的に制御すべく、第１の貯蔵タンク１３２に圧力計（又は液面のレベル計）１３８を設けて、ケイ素化合物の蒸気圧やケイ素化合物量をモニターすることが好ましい。

【００５１】

また、移送部１２０は、通常、管構造であって、第１の貯蔵タンク１３２から移送されてきた第１の気体状物としてのケイ素化合物１３４と、第２の貯蔵タンク（図示せず）から移送されるキャリアガス等と、を混合し、所定温度の第２の気体状物とするための混合室１２２を備えるとともに、流量を制御するためのバルブ１２９、１３０や流量計（図示せず）、あるいは第１及び第２の気体状物の圧力を制御するための圧力計１２８を備えていることが好ましい。

また、噴射部１１４は、移送部１１４ｂを経て送られてきた所定温度の第２の気体状物を、被処理物である発泡樹脂成形品（図示せず）に吹き付けるためのバーナーを備えることが好ましい。

なお、かかるバーナーの種類についても特に制限されるものでないが、例えば、予混合型バーナー、拡散型バーナー、部分予混合型バーナー、噴霧バーナー、蒸発バーナー、微粉炭バーナー等のいずれであっても良い。

【００５２】

（８）表面処理装置２

また、ケイ酸化炎処理を行う表面改質装置に関して、図４に示すような靴用ケイ酸化炎処理装置１００´であることも好ましい。

すなわち、発泡樹脂成形品としての靴類の載置部１１２と、噴射部１１４と、を含んでいるとともに、靴類の載置部１１２が、靴類の固定機構１１２ａ、１１２ｂ、１１２ｃのみならず、靴類の左右方向への回転機構１１１及び前後方向における傾斜機構１１３ａをさらに含んでなる靴用ケイ酸化炎処理装置１００´であることが好ましい。

この理由は、このように靴類の載置部１１２が、第１の固定用部材１１２ａ、第２の固定用部材１１２ｂ、及び固定用バー１１２ｃを有することにより、発泡樹脂成形品としての靴類５０を所定位置に正確かつ迅速に固定することができるためである。

したがって、靴類の位置が正確に定まるため、靴類のいずれの箇所であっても、ケイ酸化炎を、噴射部１１４から所定距離および所定角度でもって均一に噴射することができ、靴類の表面における熱変形等をもたらすことなく、安定的に表面改質処理を行うことができる。

なお、図４に示す靴用ケイ酸化炎処理装置１００´の場合、矢印Ａで示される方向から改質剤化合物としてのケイ素化合物およびそのキャリアガスが供給され、矢印Ｂで示される方向から燃料ガスとしての炭化水素ガスやそのキャリアガスが供給されるように構成されている。

すなわち、ケイ酸化炎処理を実施する場合には、ケイ素化合物と、キャリアガスと、炭化水素ガスと、噴射部１１４の前で均一に予備混合され、噴射部１１４において、噴射口１１４ａからケイ酸化炎を放出して、靴類５０に対して吹付け処理（噴射処理）することができる。

【００５３】

ここで、靴類の載置部１１２に関して、半円形の固定用プレートおよびその縁に沿って

立設されてなる壁部を備えた第１の固定用部材１１２ａを設けることによって、靴類の先端部を包みこむようにして、かつ、隙間無く接触させることができる。
そして、第１の固定用部材１１２ａの下方に、固定用バー１１２ｃに沿って、その位置を移動可能な第２の固定用部材１１２ｂが設けてあるため、靴類を上下方向から挟んだ状態において、下方から押圧することができ、靴類を容易かつ確実に固定することができる。
すなわち、第２の固定用部材１１２ｂも、靴類の踵部と接触してなる、半円形の固定用プレートおよびその縁に沿って立設されてなる壁部を備えており、かつ、壁部の間に隙間が設けてあって、靴類の装着および脱着をさらに容易ならしめている。
【００５４】
また、靴類の載置部１１２が、靴類の回転機構１１１をさらに有することにより、それに対応して、靴類も回転移動できることから、靴類の中心部、左右側面、あるいは、裏側のいずれの所定箇所であっても、噴射部１１４から所定距離および所定角度でもって均一に噴射することができる。
より具体的には、図５（ａ）～（ｃ）に示すように、靴類５０の回転機構１１１、すなわち、図示しないものの、回転バーやその回転駆動源（モータ等）の構成要素を設けることによって、発泡樹脂成形品の載置部１１２を少なくとも３段階で回転移動することが好ましい。
すなわち、発泡樹脂成形品である靴類５０の中心部を通る仮想中心線に対して、３段階で発泡樹脂成形品の載置部１１２、ひいては靴類を３段階で回転移動することが好ましい。
【００５５】
例えば、図５（ａ）は、靴類５０を保持する第２の固定用部材１１２ｂと、重力方向とがなす角度（θ１）を９０°とした場合を示しており、靴類５０が左右にぶれずに、第２の固定用部材１１２ｂの内部において、水平方向に保持された状態である。したがって、靴類５０の甲部分に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。
また、図５（ｂ）は、靴類５０を保持する第２の固定用部材１１２ｂと、重力方向とがなす角度（θ１）を１２０°とした場合を示しており、第２の固定用部材１１２ｂの内部において、靴類５０が左方に傾いた状態である。したがって、靴類５０の右側面に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。
さらに、図５（ｃ）は、靴類５０を保持する第２の固定用部材１１２ｂと、重力方向とがなす角度（θ１）を６０°とした場合を示しており、第２の固定用部材１１２ｂの内部において、靴類５０が右方に傾いた状態である。したがって、靴類５０の左側面に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。
すなわち、このように靴類５０を多段階で回転移動することによって、図５（ａ）～（ｃ）に示すように、靴類の右側面、靴類の中央部分、さらに靴類の左側面に対して、それぞれの法線方向から、ケイ酸化炎１１５を、噴射部１１４（噴射面に設けてから多数の噴射孔１１４ａと同義である。以下、同様である。）から所定距離および所定角度でもって均一に噴射することができるためであり、ひいては、安定的にケイ酸化炎処理を行うことが可能となる。
【００５６】
その上、発泡樹脂成形品の載置部１１２が、靴類５０の前後方向の傾斜角度を変更する傾斜機構１１３ａを有することが好ましい。
より具体的には、図６（ａ）～（ｃ）に示すように、靴類５０の傾斜角度を変更する傾斜機構の一部として、傾斜フレーム１１３、それを上下方向に移動させる駆動源（モータ等）１１３ａ、および回転支持部１１３ｂ等を設けることによって、発泡樹脂成形品の載置部１１２の傾斜角度を前後方向にそれぞれ変更することが好ましい。
【００５７】
例えば、図６（ａ）は、靴類５０を保持する固定用バー１１２ｃと、水平方向とのなす

角度（θ２）を３０°とした場合を示しており、靴類５０の先端部が前方に相当持ち合っていて、極端なつま先上がり状態である。したがって、靴類５０の甲部分に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。

また、図６（ｂ）は、靴類５０を保持する固定用バー１１２ｃと、水平方向とのなす角度（θ２）を５°とした場合を示しており、靴類５０の先端部が前方に若干持ち合っていて、つま先上がり状態である。したがって、靴類５０の先端部に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。

さらに、図６（ｃ）は、靴類５０を保持する固定用バー１１２ｃと、水平方向とのなす角度（θ２）を－１０°とした場合を示しており、靴類５０の先端部が前方に若干下がっていて、つま先下がり状態である。したがって、靴類５０の内部に対して、その法線方向からケイ酸化炎１１５を均一に噴射することができる。

すなわち、このように所定の傾斜機構１１３ａを設けることによって、靴類５０の前後方向の傾斜角についても調整できるため、靴類の前後に位置する先端部あるいは踵部等のいずれの所定箇所であっても、ケイ酸化炎を、噴射部１１４から所定距離および所定角度でもって均一に噴射することができる。

【００５８】

また、図４に示すように、発泡樹脂成形品としての靴類５０の載置部１１２が、複数個横方向に設けてあり、それに対応して、表面処理部としての噴射部１１４の移動機構１１４ｅ、例えば、レール機構を設けることが好ましい。

この理由は、かかるレール機構１１４ｅに、四角形状や円柱形状の固定装置１１４ｄを介して、その先端部に固定された噴射部１１４を、取手１１４ｃを把持して、発泡樹脂成形品の載置部１１２の位置に対応して、容易に平行移動できるためである。

したがって、実質的に一つの噴射部１１４でもって、複数の靴類５０を、実質的に同時に表面処理することができ、ひいては、靴類５０に対する表面処理効率を著しく向上させることができる。

なお、図４に示す靴用ケイ酸化炎処理装置１００´の場合、載置部１１２が４個、所定間隔で横方向に配置されているが、この数や間隔に制限されることなく、例えば、２～１０個の範囲で、載置部１１２を設けることが好ましい。

【００５９】

３．工程（Ｃ）

工程（Ｃ）は、図１（ｃ）に示すように、ケイ酸化炎処理を施した処理部５２に対して、所定の装飾層６２を形成する装飾層形成工程である。

すなわち、スポット的、かつ均一にケイ酸化炎処理され、所定箇所のみ表面の濡れ性が向上した処理部に対して、装飾層として、ウレタン樹脂層、エポキシ樹脂層、ポリエステル樹脂層、ポリカーボネート樹脂層、ポリオレフィン樹脂層、シリコーン樹脂層、または金属プレート層等を強固に固定して、装飾性や情報性を向上させる工程である。

特に、装飾層が、シリコーン樹脂層、または金属プレートであれば、装飾性や立体性、あるいは高級感等に優れた装飾層として、所望箇所に対して、強固に接着することができることからより好ましいと言える。

【００６０】

また、工程（Ｃ）において、図７（ａ）～（ｂ）に示されるように、発泡樹脂成形品２１０に対して、スポット的にケイ酸化炎処理を施し、ケイ酸化炎処理部２１２を形成し、それに対して、図７（ｃ）に示すように、接着剤層２１４をさらに形成した後、図７（ｄ）に示すように、接着剤層２１４を介して、装飾層２１６を形成することが好ましい。

この理由は、このようにケイ酸化炎処理部に設けた接着剤層を介して、装飾層を間接的に形成することによって、当該装飾層の種類や大きさにかかわらず、所望箇所に対して、さらに強固に接着することができるためである。

すなわち、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、オレフィン系接着剤、アミド系接着剤、イミド系接着剤、エステル系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、フェノール系接着剤、シリコーン系接着剤等の少なくとも一つからなる接着剤を、処理部に対

して層状に塗布形成したり、あるいは処理部に貼付したりして、それを介して、装飾層を形成することが好ましい。

但し、ケイ酸化炎処理されてなる処理部に対して、インクジェット法、スクリーン印刷法、ロール塗布法、カレンダ印刷法等を用いて、所定の塗料からなる装飾層を直接的に形成することも好ましい。

【実施例】

【００６１】

[実施例１]

１．ケイ酸化炎処理

図４に示す靴用ケイ酸化炎処理装置１００´を用いて、図１（ｂ）に示すように、架橋ＥＶＡ発泡体を主成分としてなるシボ模様付きの靴５０の表面の所定箇所（甲部分、面積：約１０ｃｍ^2）にのみケイ酸化炎処理を行った。

すなわち、改質剤化合物であるケイ素化合物として、テトラメチルシラン（表１中、ＴＭＳと表記、沸点約２７℃）およびヘキサメチルジシロキサン（表１中、ＨＭＤＳと表記、沸点約１００℃）の混合物（それぞれ９０モル％および１０モル％）を用い、炭化水素ガスとして、プロパンを用い、キャリアガスとして、所定量の空気（空気／炭化水素ガスの混合モル比＝３５）を用いて、靴表面の所定箇所（甲部分）にのみ、３秒間のケイ酸化炎処理を行った。

【００６２】

２．ケイ酸化炎処理された靴の評価

（１）評価１：表面改質性１

ケイ酸化炎処理された靴表面の濡れ指数を、標準液（測定温度：２５℃）を用いて測定し、以下の基準で表面改質性を評価した。

◎：濡れ指数が７３Ｎ／ｍ以上である。

○：濡れ指数が６０Ｎ／ｍ以上である。

△：濡れ指数が４０Ｎ／ｍ以上である。

×：濡れ指数が４０Ｎ／ｍ未満である。

【００６３】

（２）評価２：表面改質性２

ケイ酸化炎処理された靴の表面状態を目視観察し、以下の基準で表面改質性を評価した。

◎：処理部において、シボ模様の熱変形や変色現象は全く観察されない。

○：処理部において、シボ模様の熱変形や変色現象はほとんど観察されない。

△：処理部において、シボ模様の熱変形や変色現象が少々観察される。

×：処理部において、シボ模様の熱変形や変色現象が顕著に観察される。

【００６４】

（３）評価３：接着性

ケイ酸化炎処理された靴表面に、シリコーン系接着剤を用いて、シリコーン樹脂製ネームタグ（横幅３０ｍｍ、縦幅１５ｍｍ、厚さ２ｍｍ）を接着した後、ＪＩＳ－Ｚ－０２３７に準拠して、９０°方向の剥離強度を測定し、以下の基準で評価した。

◎：剥離強度が５００ｇｆ／ｃｍ以上である。

○：剥離強度が３００ｇｆ／ｃｍ以上である。

△：剥離強度が１００ｇｆ／ｃｍ以上である。

×：剥離強度が１００ｇｆ／ｃｍ未満である。

【００６５】

[実施例２～６]

実施例２～６では、表１に示すように、ケイ素化合物の種類等を変えて、実施例１と同様に、靴類のケイ酸化炎処理を実施して、評価した。

すなわち、実施例２では、改質剤化合物として、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）／テトラメチルジシロキサン（ＨＭＤＳ）＝８０／２０（モル比）の混合物、実施例３では、改

質剤化合物として、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）／テトラメチルジシロキサン（ＨＭＤＳ）＝７０／３０（モル比）の混合物を用いた以外、それぞれ実施例１と同様に、靴類のケイ酸化炎処理を実施した。

また、実施例４では、改質剤化合物として、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）を単独使用した以外、それぞれ実施例１と同様に、靴類のケイ酸化炎処理を実施した。

また、実施例５では、改質剤化合物として、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）／テトラエトキシシラン（表１中、ＴＥＳと称する。）＝９９．９／０．１（モル比）の混合物を用いた以外、実施例１と同様に、靴類のケイ酸化炎処理を実施した。

さらに、実施例６では、改質剤化合物として、ヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳ）／エタノール（表１中、ＥｔＯＨ）＝９５／５（モル比）の混合物をそれぞれ用いた以外、それぞれ実施例１と同様に、靴類のケイ酸化炎処理を実施した。

【００６６】

[比較例１]

比較例１では、ケイ酸化炎処理しない発泡樹脂成形品（靴類）を、そのまま実施例１と同様に、評価した。

【００６７】

[比較例２]

また、比較例２では、酸化炎処理を３秒間実施しても全く表面改質効果が得られなかったことから、新たに酸化炎処理を１０秒間実施し、濡れ指数（測定温度２５℃）が３５Ｎ／ｍの靴類を製造したほかは、実施例１と同様に、評価を行った。

【００６８】

【表１】

【表１】

	ケイ酸化炎処理	改質剤化合物	評価１	評価２	評価３
実施例１	有り	TMS/HMDS=90 /10	◎	◎	◎
実施例２	有り	TMS/HMDS=80 /20	◎	◎	○
実施例３	有り	TMS/HMDS=70 /30	○	◎	○
実施例４	有り	TMS=100	◎	◎	◎
実施例５	有り	TMS/TES=99.9/0.01	○	◎	○
実施例６	有り	HMDS/EtOH=95 /5	◎	◎	◎
比較例１	無し	－	×	－	×
比較例２	無し（酸化炎処理）	－	×	△	×

評価１：表面改質性１（濡れ指数）

評価２：表面改質性２（目視観察）

評価３：接着性

【産業上の利用可能性】

【００６９】

以上の説明の通り、本発明によれば、所定樹脂からなる発泡樹脂成形品の表面に対して、部分的にケイ酸化炎処理を施すことによって、エチレン－酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体を主成分とした、立体性に優れた発泡樹脂成形品であっても、その表面における美感

等を損なうことなく、濡れ性の指標としての濡れ指数を全体的かつ均一に向上できるに至った。

したがって、本発明によって得られる発泡樹脂成形品は、靴類を初めとして、優れた装飾性や情報性が要求される電気部品筐体、電子部品材料、各種容器、各種機械部品、車両用バンパー等の各種用途についても使用することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【００７０】

【図１】図１（ａ）～（ｃ）は、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法を説明するために供する図である。

【図２】図２（ａ）～（ｃ）は、本発明の発泡樹脂成形品の表面改質方法の対象例を説明するために供する図である。

【図３】図３（ａ）～（ｂ）は、本発明のケイ酸化炎処理装置を説明するために供する図である。

【図４】図４は、本発明の靴用ケイ酸化炎処理装置を説明するために供する図である。

【図５】図５（ａ）～（ｃ）は、本発明の靴用ケイ酸化炎処理装置の回転移動を説明するために供する図である。

【図６】図６（ａ）～（ｃ）は、本発明の靴用ケイ酸化炎処理装置の前後方向への傾斜移動を説明するために供する図である。

【図７】図７（ａ）～（ｄ）は、本発明の接着剤層を介して装飾層を備えてなる発泡樹脂成形品の表面改質方法を説明するために供する図である。

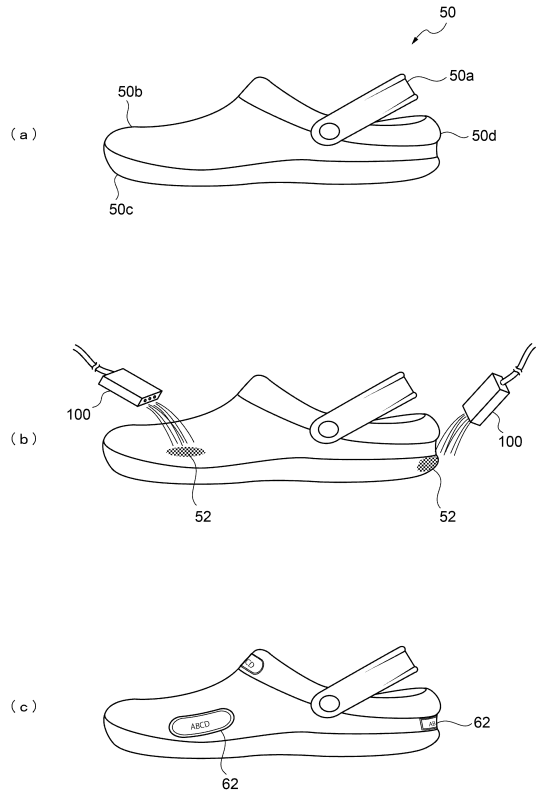
【符号の説明】

【００７１】

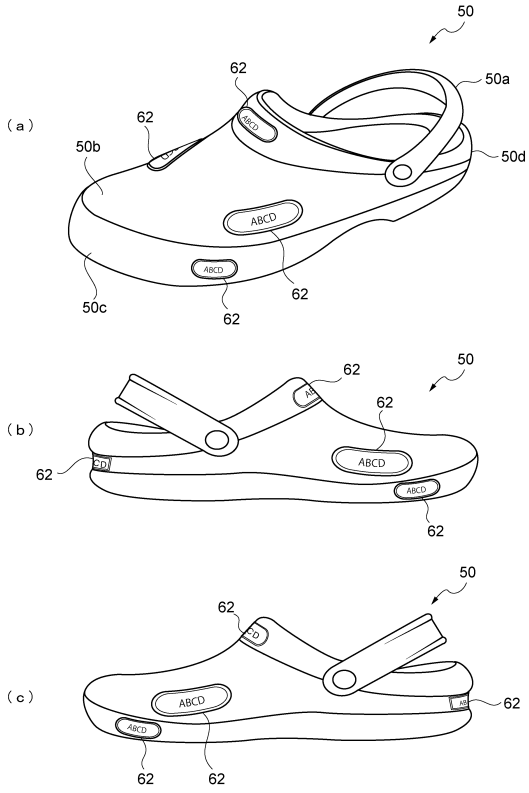
５０：靴類（発泡樹脂成形品）
５０ａ：留め具
５０ｂ：甲部
５０ｃ：底部
５０ｄ：踵部
５２：処理部
６２：装飾層
１００：ケイ酸化炎処理装置
１００′：靴用ケイ酸化炎処理装置
１１１：回転機構
１１２：載置部
１１２ａ：第１の固定用部材
１１２ｂ：第２の固定用部材
１１２ｃ：固定用バー
１１３：傾斜フレーム
１１３ａ：傾斜機構（モータ）
１１４：噴射部（ガスバーナ）
１１４ａ：噴射口
１１４ｂ：移送部
１１４ｃ：取手
１１４ｄ：噴射部の固定装置
１１４ｅ：噴射部の移動装置
１１５：ケイ酸化炎
１２０：移送部（第１の移送部）
１２２：混合室
１２６：移送部（第２の移送部）
１２８：圧力計
１２９：バルブ

１３０：バルブ
１３２：表面改質装置の貯蔵タンク（第１の貯蔵タンク）
１３４：改質剤化合物（ケイ素化合物）
１３６：加熱手段
１３８：圧力計
２１０：発泡樹脂成形品
２１２：ケイ酸化炎処理部
２１４：接着剤層
２１６：装飾層

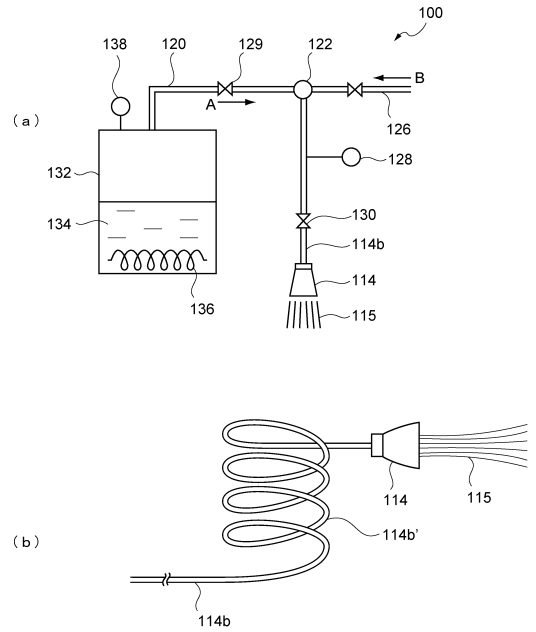
【図１】



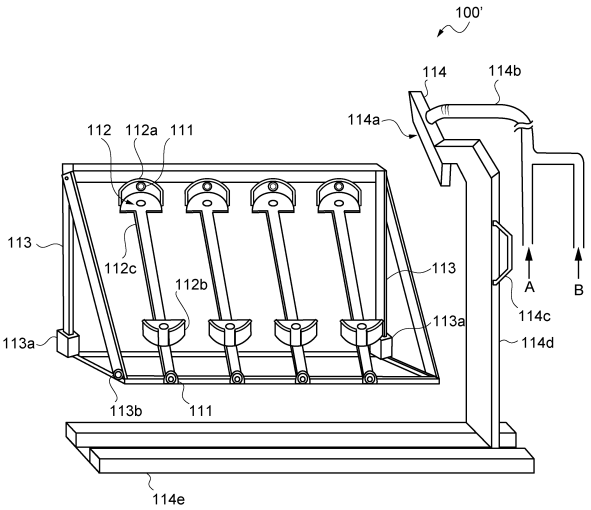
【図２】



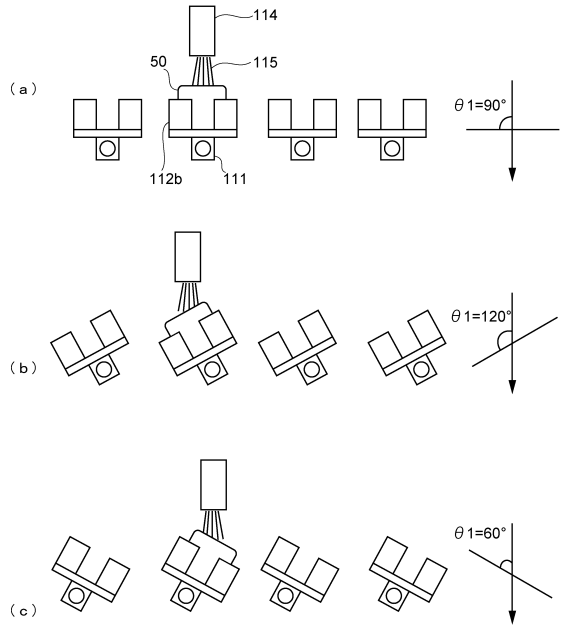
【図３】


100
138
120
129
122
A
B
126
128
132
134
130
114b
114
115
136
(a)
(b)
114
115
114b'
114b

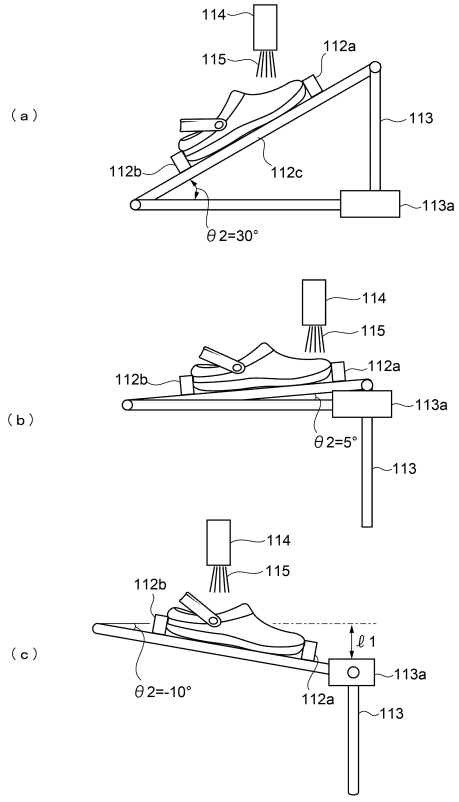
【図４】


100'
114
114b
114a
112
112a
111
113
112c
112b
113
113a
A
B
114c
113a
114d
113b
111
114e

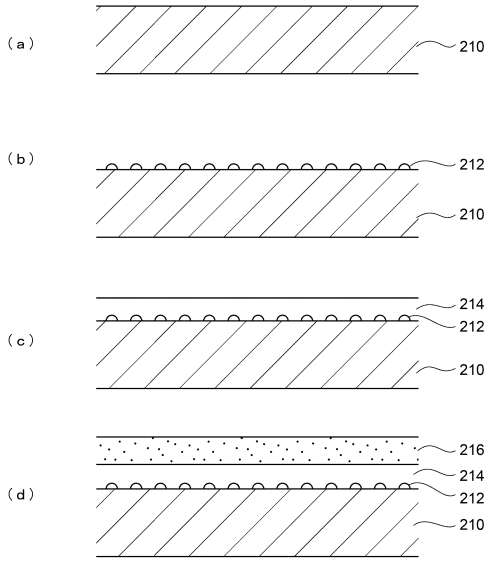
【図５】


(a)
114
50
115
θ1=90°
112b
111
(b)
θ1=120°
(c)
θ1=60°

【図６】


(a)
114
115
112a
113
112b
112c
113a
θ2=30°
(b)
114
115
112a
112b
113a
θ2=5°
113
(c)
114
115
112b
ℓ1
113a
θ2=-10°
112a
113

【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｂ２９Ｌ 31/50 (2006.01) Ｂ２９Ｌ 31:50

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特表平０５－５０２１７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２７２５４２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１５１１４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０８１４３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０１４４０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１１２６６７（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５００５５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２３８７１０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０６８９２０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－００７２２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０７３８７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ ７１／０４
Ｃ０８Ｊ ７／００－ ７／０２；７／１２－ ７／１８
Ｃ０８Ｊ ９／００－ ９／４２
Ｂ２９Ｃ ６５／００－６５／８２
Ｂ３２Ｂ １／００－４３／００
Ａ４３Ｂ １／００－２３／３０
Ａ４３Ｃ １／００－１９／００
Ａ４３Ｄ １／００－９９９／００